

Title:	
Country:	
Kind:	
Inventor:	
Assignee:	
Published / Filed:	
Application Number:	
IPC Code:	
Priority Number:	

**JP2001040092A2: COMPOSITION FOR FORMING
MEMBRANE AND MATERIAL FOR FORMING INSULATING
MEMBRANE**

JP Japan
A2 Document Laid open to Public inspection

NISHIKAWA MICHINORI;
INOUE YASUTAKE;
TSUNODA MAYUMI;
YAMADA KINJI;

JSR CORP
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Feb. 13, 2001 / July 29, 1999

JP1999000215616

C08G 77/18; C08G 77/50; C09D 183/06;
C09D 183/14; H01L 21/312;

July 29, 1999 **JP1999000215616**



[View
Image](#)

1 page

REST AVAILABLE COPY

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for forming an insulating film and a material for forming the insulating film excellent in uniformity of a coating film, a low permittivity, a mechanical strength, long-term preservation stability, etc., of a solution as a layer insulating film material in a semiconductor element, etc.

SOLUTION: This composition for forming a film comprises (A) a compound prepared by hydrolyzing and condensing at least one kind of compound selected from the group consisting of a compound represented by formula I: $R_1aSi(OR_2)_{4-a}$ [R_1 denotes hydrogen atom, fluorine atom or a monovalent organic group; R_2 denotes a monovalent organic group; (a) denotes an integer of 0-2] and a compound represented by formula II: $R_3b(R_4O)_{3-b}Si-(R_7)_d-Si(OR_5)_{3-c}R_6c$ (R_3 , R_4 , R_5 and R_6 may be each the same or different and denote each a monovalent organic group; b and c may be each the same or different and denote each a number of 0-2; R_7 denotes oxygen atom or $(CH_2)_n$; d denotes 0 or 1; n denotes a number of 1-6) in the presence of a metal chelating compound and (B) a compound obtained by hydrolyzing and condensing at least one kind of compound selected from the compound represented by formula I and the compound represented by formula II in the presence of an acidic catalyst.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

Family:

None

Other Abstract Info:

CHEMABS 134(11)148755F CHEMABS
134(11)148755F DERABS C2001-276186 DERABS
C2001-276186

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-40092

(P2001-40092A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 G 77/18		C 0 8 G 77/18	4 J 0 3 5
77/50		77/50	4 J 0 3 8
C 0 9 D 183/06		C 0 9 D 183/06	5 F 0 5 8
183/14		183/14	
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)			

(21)出願番号 特願平11-215616
(22)出願日 平成11年7月29日(1999.7.29)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 西川 通則
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 井上 靖健
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 角田 真由美
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

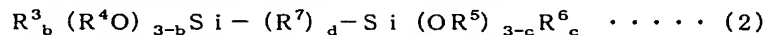
(54)【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(57)【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の均一性や低誘電率や機械的強度、溶液の長期保存安定性などに優れた膜形成用組成物に関する。

【解決手段】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物の存在下で加水分解、縮合した化合物ならびに

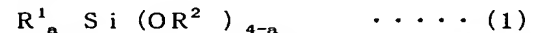
(B) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一



(R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なってもよく、0～2の数を示し、R⁷は

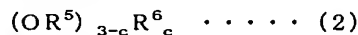
一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を酸触媒の存在下で加水分解、縮合した化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物。

一般式1



(R¹は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0～2の整数を表す。)

一般式2

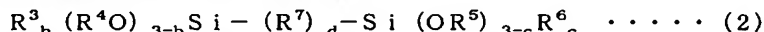


酸素原子または-(CH₂)_n-を示し、dは0または1を示し、nは1～6の数を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物の存在下で加水分解、縮合した化合物ならびに

(B) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を酸触媒の存在下で加水分解、縮



(R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なってもよく、0~2の数値を示し、 R^7 は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ を示し、 d は0または1を示し、 n は1~6の数値を示す。)

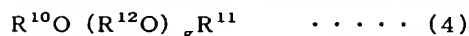
【請求項2】 金属キレート化合物が下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。



(R^8 はキレート剤、 M は金属原子、 R^9 は炭素数2~5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、 f は金属 M の原子価、 e は1~ f の整数を表す。)

【請求項3】 酸触媒が有機酸であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 下記一般式(4)で表される溶剤を含むことを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。



(R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または CH_3CO- から選ばれる1価の有機基を示し、 R^{12} はアルキレン基を示し、 g は1~2の整数を表す。)

【請求項5】 さらにβ-ジケトン、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物および(メタ)アクリル系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を添加することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項6】 請求項5の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の均一性や低誘電率や機械的強度、溶液の長期保存安定性などに優れた膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれ

合した化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物。

一般式1



(R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は0~2の整数を表す。)

一般式2

るテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率、CMP耐性に優れ、かつ保存安定性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れたシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

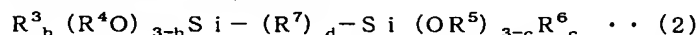
【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合わせた場合、塗膜の均一性や低誘電率や機械的強度、さらには溶液の長期保存安定性などをバランスよく有するもの

ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の均一性や低誘電率や機械的強度、さらには溶液の長期保存安定性に優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。

【0008】本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物の存在下で加水分解、縮合した化合物なら



(は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なってもよく、0~2の数を示し、R⁷は酸素原子または-(C H₂)_n-を示し、dは0または1を示し、nは1~6の数を示す。)

【0009】

【発明の実施の形態】

【0010】(A) 成分

(A-1) 成分

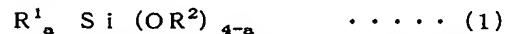
上記一般式(1)において、R¹およびR²の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式

(1)において、R¹は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに酸素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0011】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-iso-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-iso-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフ

びに(B) 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を酸触媒の存在下で加水分解、縮合した化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

一般式1



(R¹は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。)

一般式2

エノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-iso-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-iso

ープロボキシシラン、sec-ブチルトリ-*n*-ブ
 トキシシラン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシ
 シラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシ
 ラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブ
 チルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシ
 ラン、t-ブチルトリ-*n*-プロボキシシラン、t-ブチ
 ルトリ-iso-プロボキシシラン、t-ブチルトリ-
n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキ
 シシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラ
 ン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメ
 トキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニ
 ルトリ-*n*-プロボキシシラン、フェニルトリ-iso-
 プロボキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシ
 ラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニ
 ルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノ
 キシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエ
 トキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシ
 ラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリ
 シドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキ
 シプロピルトリエトキシシラン、 γ -トリフロロプロピ
 ルトリメトキシシラン、 γ -トリフロロプロピルトリエ
 トキシシランなど；ジメチルジメトキシシラン、ジメチ
 ルジエトキシシラン、ジメチル-*ジ-*n*-*プロボキシシ
 ラン、ジメチル-*ジ-iso-*プロボキシシラン、ジメ
 チル-*ジ-*n*-*ブトキシシラン、ジメチル-*ジ-sec-*
 ブトキシシラン、ジメチル-*ジ-tert-*ブトキシ
 シラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメト
 キシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-*ジ-*
n-プロボキシシラン、ジエチル-*ジ-iso-*プロ
 ボキシシラン、ジエチル-*ジ-*n*-*ブトキシシラン、ジ
 エチル-*ジ-sec-*ブトキシシラン、ジエチル-*ジ-*
 tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシ
 ラン、*ジ-*n*-*プロピルジメトキシシラン、*ジ-*n*-*プロ
 ピルジエトキシシラン、*ジ-*n*-*プロピル-*ジ-*n*-*
 プロボキシシラン、*ジ-*n*-*プロピル-*ジ-iso-*プロ
 ボキシシラン、*ジ-*n*-*プロピル-*ジ-*n*-*ブトキシシ
 ラン、*ジ-*n*-*プロピル-*ジ-sec-*ブトキシシラ
 ン、*ジ-*n*-*プロピル-*ジ-tert-*ブトキシシラ
 ン、*ジ-*n*-*プロピル-*ジ-フェノ*キシシラン、*ジ-*i-**
 so-プロピルジメトキシシラン、*ジ-*i-**so-プロピ
 ルジエトキシシラン、*ジ-*i-**so-プロピル-*ジ-*n*-*
 プロボキシシラン、*ジ-*i-**so-プロピル-*ジ-*i-**so-
 プロボキシシラン、*ジ-*i-**so-プロピル-*ジ-*n*-*
 ブトキシシラン、*ジ-*i-**so-プロピル-*ジ-sec-*
 ブトキシシラン、*ジ-*i-**so-プロピル-*ジ-tert-*
 ブトキシシラン、*ジ-*i-**so-プロピル-*ジ-フェノ*
 キシシラン、*ジ-*n*-*ブチルジメトキシシラン、*ジ-*n*-*
 ブチルジエトキシシラン、*ジ-*n*-*ブチル-*ジ-*n*-*
 プロボキシシラン、*ジ-*n*-*ブチル-*ジ-iso-*プロ
 ボキシシラン、*ジ-*n*-*ブチル-*ジ-*n*-*ブトキシシラ

ジ、ジ-n-ブチル-ジ-sec-ブチルシラン、ジ-n-ブチル-ジ-tert-ブチルシラン、ジ-n-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

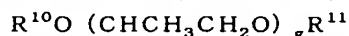
【0012】 (A-2) 成分

上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)のうち、 R^7 が酸素原子の化合物として

は、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げるができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げるができる。一般式(2)においてdが0の化合物としては、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェニキシシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラ

ン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、一般式(2)においてR⁷が-(CH₂)_n-の化合物としては、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどを挙げるができる。これらのうち、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェニキシシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタ

ン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A)成分としては、上記(A-1)



(R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または CH_3CO- から選ばれる1価の有機基を示し、 g は1~2の整数を表す。)の存在下で加水分解する。この際の溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールなどが挙げられ、特にプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートが好ましい。これらは1種または2種以上を同時に使用することができる。

【0014】本発明では、(A)成分を溶剤に溶解した後、通常触媒および水を添加して(A)成分の加水分解を行う。上記(A)成分を加水分解、縮合させる際に、(A-1)成分および(A-2)成分が有する R^2O- 、 R^4O- および R^5O- で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加す

成分および(A-2)成分、もしくはいずれか一方を用い、(A-1)成分および(A-2)成分はそれぞれ2種以上用いることもできる。

【0013】本発明では、上記(A)成分を下記一般式(4)で表される溶剤

.....(4)

る水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないためである。さらに、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。

【0015】(A-1)成分および/または(A-2)成分を加水分解、縮合させる際には一般式(3)で表される(B)金属キレート化合物と(D)酸触媒を使用する。

【0016】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t

ーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー n -プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー i -プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー n -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー sec -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー t -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタンなどのチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー n -プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー i -プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー n -ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー sec -ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー t -ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー n -プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー i -プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー n -ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー sec -ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー t -ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノー n -プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノー i -プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノー n -ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノー sec -ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノー t -ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー n -プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー i -プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー n -ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー sec -ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー t -ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー n -プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー i -プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー n -ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム

ム、ジー sec -ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー t -ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノー n -プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノー i -プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノー n -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノー sec -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノー t -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができ、チタンを含有する金属キレート化合物を特に好ましい例として挙げることができる。

【0017】酸触媒としては、有機酸および無機酸を挙げることができ、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサノ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シユウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサノ酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、 p -アミノ安息香酸、 p -トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。これらの中で、有機酸を好ましい例として挙げることができ、酢酸、プロピオン酸、シユウ酸、マレイン酸、ギ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸が特に好ましい。

【0018】上記金属キレート化合物と酸触媒の使用量は、(A)成分（完全加水分解縮合物換算）の合計量100重量部に対して、通常、それぞれ0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、(A)成分中の $-OR^2$ 、 $-OR^4$ 、 $-OR^5$ で表される基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。また、金属キレート化合物と酸触媒は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。本発明に

において、加水分解とは、上記（Ａ）成分に含まれる R^2 －Ｏ－基、 R^4 －Ｏ－基、および R^5 －Ｏ－基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば１個だけが加水分解されているもの、２個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。また、本発明の製造方法においては（Ａ）成分は加水分解後、縮合してもよい。本発明において縮合とは（Ａ）成分の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも生成することを包含した概念である。本発明において、（Ａ）成分を加水分解するときの温度は通常 $0\sim100^{\circ}C$ 、好ましくは $15\sim80^{\circ}C$ である。

【００１９】本発明の膜形成用組成物中における重合体１と重合体２の使用割合は、重合体１と重合体２の総量（完全加水分解縮合物換算）１００重量部に対して、重合体１の使用割合が１０～９０重量部（完全加水分解縮合物換算）、好ましくは２０～８０重量部である。重合体１の使用割合が１０重量部未満であると、溶液の長期保存安定性が劣る場合があり、重合体１の使用割合が９０重量部を越えると塗膜の機械的強度が低下する恐れがある。

【００２０】本発明の膜形成用組成物は上記の製造方法で得られる組成物であるが、組成物中の沸点 $100^{\circ}C$ 以下のアルコールの含量が、２０重量％以下、特に５重量％以下であることが好ましい。沸点 $100^{\circ}C$ 以下のアルコールは、上記（Ａ－１）成分ならびに（Ａ－２）成分の加水分解および／またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が２０重量％以下、好ましくは５重量％以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【００２１】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記の有機溶剤を含有していてもよい。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、 n －ペンタン、 i －ペンタン、 n －ヘキサン、 i －ヘキサン、 n －ヘプタン、 i －ヘプタン、２，２，４－トリメチルペンタン、 n －オクタン、 i －オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、 n －プロピルベンゼン、 i －プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、 i －ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ－ i －プロピルベンゼン、 n －アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル－ n －プロピルケトン、メチル－ n －ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル－ i －ブチルケトン、メチル－ n －ペンチルケトン、エチル－ n －ブチルケトン、メチル－ n －ヘキシルケトン、ジ－ i －ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、２－ヘキサノ

ン、メチルシクロヘキサノン、２，４－ペンタジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、 i －プロピルエーテル、 n －ブチルエーテル、 n －ヘキシルエーテル、２－エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、ジオキソラン、４－メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ－ n －ブチルエーテル、エチレングリコールモノ－ n －ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ－２－エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ－ n －ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ－ n －ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ－ n －ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ－ n －ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン、酢酸 n －プロピル、酢酸 i －プロピル、酢酸 n －ブチル、酢酸 i －ブチル、酢酸 sec －ブチル、酢酸 n －ペンチル、酢酸 sec －ペンチル、酢酸３－メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸２－エチルブチル、酢酸２－エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n －ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ－ n －ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n －ブチル、プロピオン酸 i －アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ－ n －ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n －ブチル、乳酸 n －アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒； N －メチルホルムアミド、 N ， N －ジメチルホルムアミド、 N ， N －ジエチルホルムアミド、アセトアミド、 N －メチルアセトアミド、 N ， N －ジメチルアセトアミド、 N －メチルプロピオンアミド、 N －メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、１，３－プロパンスルホンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは、１種あるい

は2種以上を混合して使用することができる。

【0022】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。

β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2，4-ヘキサジオン、2，4-ヘプタンジオン、3，5-ヘプタンジオン、2，4-オクタンジオン、3，5-オクタンジオン、2，4-ノナンジオン、3，5-ノナンジオン、5-メチル-2，4-ヘキサジオン、2，2，6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタンジオン、1，1，1，5，5，5-ヘキサフルオロ-2，4-ヘプタンジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、

(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1～100重量部、好ましくは0.2～80重量部の範囲である。このような範囲でβ-ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれが少ない。このβ-ジケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

【0023】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30μm、好ましくは10～20μm、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤、アクリル系界面活性剤等を挙げることができる。前記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエ

チレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業(株)製)、ポリフロー(共栄社化学(株)製)、エフトップ(トケムプロダクツ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラード(住友スリーエム(株)製)、アサヒガード、サーフロン(以上、旭硝子(株)製)、Disperbyk(ビックケミー・ジャパン(株)製)、ソルスパース(ゼネカ(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0024】本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。また、このようにして得られる組成物中の全ポリオルガノシロキサン成分

〔(A)成分の加水分解縮合物〕の重量平均分子量は、通常、1,000～120,000、好ましくは1,200～100,000程度である。

【0025】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0026】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0027】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLシ、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体

的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0029】重量平均分子量 (Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製のSHODEX A-80M (長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

【0030】誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100℃で4分間、250℃で4分間基板を乾燥し、さらに450℃の真空オーブン中で120分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカー

(株) 製のHP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメーターを用いて、10kHzにおける容量値から算出した

【0031】機械的強度

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で100℃で4分間、250℃で4分間基板を乾燥し、さらに450℃の真空オーブン中で120分基板を焼成した。得られた膜をナノインデンターXP (ナノインスツルメンツ社製) を用いて連続剛性測定法により測定し、弾性率を測定した。

【0032】膜厚均一性

膜形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数2,000rpm、17秒の条件で以て塗布した。その後、85℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを4分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを4分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計 (Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200) を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の3σを計算し、下記基

準で評価した。

○：塗膜の3σが35nm未満

×：塗膜の3σが35nm以上

【0033】長期保存安定性

20℃で5ヶ月保存した膜形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数2,000rpm、17秒の条件で以て塗布した。その後、85℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを4分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、200℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを4分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計 (Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200) を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の膜厚を測定し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。

膜厚増加率 (%) = ((保存後の膜厚) - (保存前の膜厚)) ÷ (保存前の膜厚) × 100

○：膜厚変化率 ≤ 10%

△：10% < 膜厚変化率 ≤ 20%

×：20% < 膜厚変化率

【0034】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン154.1gとテトラメトキシシラン48.1gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート0.96gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を65℃に安定させた。次に、イオン交換水92gを2時間かけて溶液に添加した。その後、65℃で4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテル299g添加し、50℃で反応液からメタノールを含む溶液を299gエバポレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、6,400であった。

【0035】合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン154.1gとテトラメトキシシラン48.1gとマレイン酸1をプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を65℃に安定させた。次に、イオン交換水92gを2時間かけて溶液に添加した。その後、65℃で4時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテル299g添加し、50℃で反応液からメタノールを含む溶液を299gエバポレーションで除去し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、3,100であった。

【0036】実施例1

合成例1で得られた反応液①20gと合成例2で得られた反応液②20gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.56と低い値を示し、塗膜の弾性率は6.6GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、9.3nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は6.3%と優れた保存安定性を示した。

【0037】実施例2

合成例1で得られた反応液①6gと合成例2で得られた反応液②34gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.79と低い値を示し、塗膜の弾性率は7.4GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、10.2nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は8.9%と優れた保存安定性を示した。

【0038】実施例3

合成例1で得られた反応液①34gと合成例2で得られた反応液②6gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.54と低い値を示し、塗膜の弾性率は5.2GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、8.6nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は6.0%と優れた保存安定性を示した。

【0039】実施例4

合成例1で得られた反応液①20gと合成例2で得られた反応液②20gとアセチルアセトン0.8gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.56と低い値を示し、塗膜の弾性率は6.4GPaと機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、9.4nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は4.8%と優れた保存安定性を示した。

【0040】実施例5

合成例1で得られた反応液①20gと合成例2で得られた反応液②20gと重量分子量約4,000のポリメタクリル酸イソプロピル4gを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.33と非常に低い値を示し、塗膜の弾性率は4.0GPaと非常に低い誘電率のわりに機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、10.3nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は6.6%と優れた保存安定性を示した。

【0041】実施例5

合成例1で得られた反応液①20gと合成例2で得られた反応液②20gと重量分子量約2,000のポリエチレングリコールを混合し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の誘電率は2.30と非常に低い値を示し、塗膜の弾性率は3.9GPaと非常に低い誘電率のわりに機械的強度に優れていた。塗膜の3σを測定したところ、10.1nmと塗膜均一性に優れていた。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は6.5%と優れた保存安定性を示した。

【0042】比較例1

合成例1で得られた反応液①のみ用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜の誘電率は2.59と低い値を示したが、塗膜の弾性率は3.2GPaと機械的強度に劣るものであった。

【0043】比較例2

比較合成例2で得られた反応液②のみ用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。塗膜の弾性率は7.6GPaと機械的強度に優れていたが、得られた塗膜の誘電率は3.03と高い値であった。また、溶液の保存安定性を評価したところ、5ヶ月後の増膜率は14.4%と保存安定性に劣るものであった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシシランを金属キレート化合物と酸触媒の存在下で加水分解を行うことにより、塗膜均一性、誘電率、機械的強度、長期保存安定性などのバランスに優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 欣司
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J035 AA03 BA16 CA162 HA01
HB03
4J038 CG142 CH142 CH152 DL021
DL022 DL031 DL032 JC38
NA21
5F058 AA03 AA10 AC03 AF04 AG01
AH01 AH02